

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-017528

(43)Date of publication of application : 25.01.1986

(51)Int.Cl.

C07C 43/04

B01J 21/04

C07C 41/09

(21)Application number : 60-000608

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22)Date of filing : 07.01.1985

(72)Inventor : IMAYOSHI SHINKICHI
KAJITA TOSHIO
IGARASHI TAKESHI
MASUKO TETSUO
GOTO KUNIO**(54) PREPARATION OF DIMETHYL ETHER****(57)Abstract:**

PURPOSE: In producing dimethyl ether by dehydrating methanol in the presence of an alumin catalyst, to obtain the aimed compound at a high space velocity, by carrying out the reaction under a specific pressurized condition.

CONSTITUTION: Methanol is dehydrated in the presence of an alumina catalyst having preferably $\leq 0.3\text{wt}\%$, especially $\leq 0.25\text{wt}\%$ total sulfur content, preferably $\leq 0.1\text{wt}\%$, especially $\leq 0.05\text{wt}\%$ content of sulfur in the form of oxide such as SO_3 , SO_4 , etc. preferably at $2\text{W}20\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ at $250\text{W}450^\circ\text{C}$, preferagly at $270\text{W}400^\circ\text{C}$ at $500\text{W}8,000\text{hr}^{-1}$, at $1,000\text{W}4,000\text{hr}^{-1}$ space velocity to give dimethyl ether industirally advantageoudly. Raw material methanol can be evaporated once and pressurized by a compressor, but it is preferably fed to a pressure reactor in a liquid phase by a pump since this method is advantageous with respect to energy.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-17528

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月25日

C 07 C 43/04
B 01 J 21/04
C 07 C 41/09

7419-4H
6865-4G
7419-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 ジメチルエーテルを製造する方法

⑯ 特 願 昭60-608

⑰ 出 願 昭57(1982)7月15日

⑱ 特 願 昭57-123672の分割

⑲ 発 明 者 今 吉 晋 吉 新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工業所内

⑲ 発 明 者 梶 田 敏 夫 新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工業所内

⑲ 発 明 者 五 十 嵐 猛 新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟工業所内

⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 出 願 人 水澤化学工業株式会社 大阪市東区今橋2丁目22

㉒ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

ジメチルエーテルを製造する方法

2 特許請求の範囲

メタノールをアルミナ触媒の存在下圧力2〜20 kg/cm²Gで脱水反応させることを特徴とするジメチルエーテルを製造する方法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はメタノールをアルミナ触媒存在下脱水反応させてジメチルエーテルを製造する方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

メタノールをアルミナ触媒存在下気相で脱水反応させてジメチルエーテルを製造する方法は文献的には知られている。しかしそれらは具体的にはすべて常圧下での実施方法しか開示してゐらず、これでは高空間速度とすることができ

ないため反応器の容積が著しく大きくなるばかりでなく、蒸留精製に際しても反応ガスの圧縮液化が必要となり動力費が嵩む等、工業的にジメチルエーテルを製造するには不適當である。

(問題点を解決するための手段)

本発明は以上の如き欠点を解消するため、メタノールの脱水反応を加圧下で行なう方法で、メタノールをアルミナ触媒存在下、圧力2〜20 kg/cm²Gで脱水反応させジメチルエーテルを製造する方法である。

本発明において使用するアルミナ触媒としては市販の種々のアルミナ触媒が使用し得るが、特に全硫黄含量が0.3重量%以下、好ましくは0.25重量%以下のものが良い。全硫黄含量が0.3重量%以上であると、たとえ蒸留精製を行なつても製品ジメチルエーテル中に臭素を伴う程の硫黄化合物が混入する。又特にアルミナ触媒中の硫黄分がSO₃、もしくはSO₄等の酸化物の形をとっている場合硫黄分が触媒より離脱し、メタノールと反応して有機硫黄化合

物を生成し易く、この為酸化物形硫黄含量は0.1重量%以下、特に0.05重量%以下が好ましい。

原料メタノールは一旦蒸発させた後圧縮機で加圧することもできるが、好ましくは液相下ポンプで加圧反応器に圧入するのがエネルギー的に有利である。

反応器の圧力は反応ガスの冷却を通常の工業用水で行なうことを考慮し2~20 Kg/cm²Gの範囲で行なう。反応温度は250~450℃、好ましくは270~400℃、空間速度500~8,000 hr⁻¹、好ましくは1,000~4,000 hr⁻¹の条件でメタノールを触媒と接触させる。

得られた反応生成ガスは冷却し一部の凝縮成分を凝縮したのち加圧状態のまま蒸留すれば深冷の必要もなく容易に高純度のジメチルエーテルが得られる。

(発明の効果)

本発明によれば高い空間速度でメタノールの

脱水反応を行なうことによりジメチルエーテルを好収率で製造することが出来る。

(実施例)

実施例 1

市販のアルミナ触媒であるネオビードC-5(商品名)触媒 50gを2.5%アンモニア水100ml中に加え、60℃に2時間保持したのち水洗し、乾燥後1時間焼成して得られた触媒を内径21mmの反応管に20ml充填し、反応温度390℃、反応圧力10 Kg/cm²G、空間速度3,000 hr⁻¹の条件下メタノールを接触させたところ、ジメチルエーテルが原料メタノールに対して72.2%の収率で得られた。

実施例 2

塩基性硫酸アルミニウムより製造された通常のアルミナヒドロゲル微粒子100gを2.0%アンモニア水200mlに加え、常温で硫酸根処理を1時間行なつた。この操作を2

回繰返し水洗乾燥後転動造粒機(マルメライザー)で180~400 rpmの条件下、成形造粒し、更に450~500℃で2時間焼成を行なつた。

この触媒を実施例1と同様の反応条件下メタノールと接触させたところ、ジメチルエーテルが原料メタノールに対して79.3%の収率で得られた。

実施例 3

実施例2の触媒を多量に製造し、実装置に充填した。反応温度350℃、反応圧力11 Kg/cm²G、空間速度2000 hr⁻¹の条件下、メタノールを接触させたところ、ジメチルエーテルが原料メタノールに対し、82.0%の収率で得られた。

実施例 4

実施例1で使用した全硫黄含量 0.77重量%(内SO₃形硫黄含量 0.45重量%)

の市販アルミナ触媒をそのまま使用し、実施例1と同様の条件で、メタノールの脱水反応を行なつたところ、原料メタノールに対するジメチルエーテルの収率は72.4%であつた。

特許出願人

三菱瓦斯化学株式会社

代表者 長 野 和 吉

水澤化学工業株式会社

代表者 竹 田 修

代 理 人

弁理士 小 堀 貞 文

第1頁の続き

⑫発明者	増子	哲夫	新発田市中央町5-5-30
⑫発明者	後藤	邦男	新潟県北蒲原郡中条町大字関沢104-3